

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05067472
PUBLICATION DATE : 19-03-93

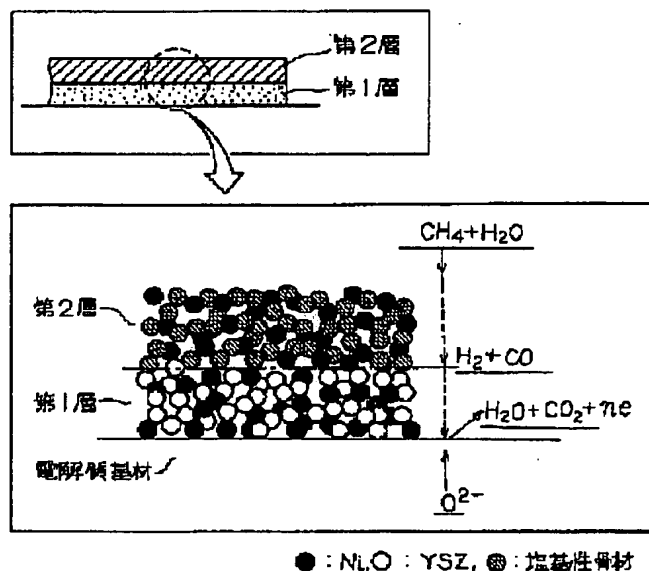
APPLICATION DATE : 06-09-91
APPLICATION NUMBER : 03254185

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : SAWADA AKIHIRO;

INT.CL. : H01M 8/02 H01M 4/86 H01M 8/12

TITLE : FUEL ELECTRODE FOR SOLID
ELECTROLYTE FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent degradation of fuel cell performance by forming two porous electrode layers of both aⁿ Ni+YSZ constitution and a Ni+basic aggregate constitution on the surface of an electrolytic base material.

CONSTITUTION: The first porous electrode layer of aⁿ Ni+YSZ constitution and the second porous electrode layer of aⁿ Ni+basic aggregate constitution are formed on the surface of an electrolyte base material. An electrode reaction function is given to the first layer, and a reforming catalyst function of carbon proof deposition property is given to the second layer, and hydrocarbon is prevented from coming into contact directly with the first layer by adopting an electrode structure, and electrode reaction is highly activated between quasi reforming hydrogen and oxygen ion, so that degradation of fuel cell performance can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-67472

(43) 公開日 平成5年(1993)3月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E 9062-4K		
	4/86	T 7308-4K		
	8/12	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全9頁)

(21) 出願番号 特願平3-254185

(22) 出願日 平成3年(1991)9月6日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 沢田 明宏

横浜市金沢区幸浦一丁目8番1号 三菱重工業株式会社基礎技術研究所内

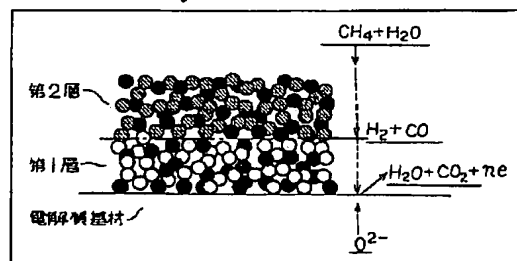
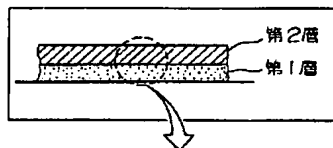
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料電極

(57) 【要約】

【目的】 燃料電極の反応活性層に炭化水素が直接接触することを防止して準改質水素と酸素イオンの電極反応を高活性化し、S/C比を低減することができ、かつ、燃料電極性能の劣化を防止することができる固体電解質型燃料電池の燃料電極を提供しようとするものである。

【構成】 固体電解質基材の表面に、イットリア安定化ジルコニア骨材とニッケルまたはその酸化物粒子を含有する第1の多孔質電極層を形成し、さらに、その表面に塩基性骨材とニッケルまたはその酸化物粒子を含有する第2の多孔質電極層を形成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極である。



●: NL, ○: YSZ, ⊙: 塩基性骨材

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質基材の表面に、イットリア安定化ジルコニア骨材とニッケル金属又はその酸化物粒子を含有する第1の多孔質電極層を形成し、さらにその表面に塩基性骨材とニッケル金属又はその酸化物粒子を含有する第2の多孔質電極層を形成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【請求項2】 上記第2の多孔質電極層を構成する塩基性骨材として、 $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_2O_4$ 、 $MgO \cdot 2TiO_2$ 、 $MgO \cdot ZrO_2$ および CeO_2 の群から選ばれる1種以上の骨材を使用したことを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池の燃料電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池の燃料電極に関し、特に、石炭ガス化ガス及び天然ガスを一次燃料とする高温用固体電解質型燃料電池（Solid Oxide Fuel Cells、以下SOFCと略記）の燃料電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 SOFCは、図12に例示したように固体電解質材料2を挟んで空気電極1と燃料電極4が取り付けられる。なお、3は中間接続子（インタコネクタ）、5は多孔性の板状又は管状基体である。固体電解質材料2は酸素イオン導電性を有する8モル%の Y_2O_3 を固溶した安定化ジルコニア（以下YSZと略す）が多用されている。空気電極1は高温の酸化雰囲気においても安定で高い導電性を有するペロブスカイト型複合酸化物が、また燃料電極4にはニッケルあるいはYSZとの熱的整合性を図る上でニッケルとYSZを混合したサーメットが使用されている。さらに中間接続子3にはLa-Cr系ペロブスカイト型酸化物が代表的である。この電池は約1000℃で運転され、空気極側に空気又は酸素を、燃料極側に水素を供給する。

【0003】 燃料電池に供給される燃料は、主に水素であるが、電池の大容量化に伴い、石炭ガス化ガスや天然ガス及びナフサの水蒸気改質によって製造された水素が使用される。後者の天然ガス等の水素製造法には、二通りの形式があり、電池系外で改質して水素を供給する外部改質方式と、電池系内で直接改質して発電する内部改質方式とがある。内部改質方式は特に高温用の燃料電池に適したシステムであり、以下のような特徴がある。

- (1) プラントのコンパクト化
- (2) 電池熱源を利用した水素製造の高効率化
- (3) 改質反応の吸熱効果による電池冷却負荷能力低減
- (4) 発電プラントの高効率化（外部改質に比して）

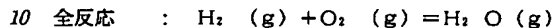
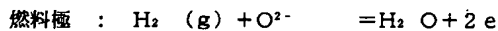
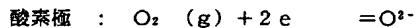
【0004】 ところで、燃料電池の燃料流路となる燃料極室は、主に燃料電極とインタコネクタ等の連結材で構成されている。このうち、燃料電極材は、電解質（YSZ）との熱膨張率の整合性を図る上で、YSZ骨材とNi金属のサーメットからなり、そのNi組成は、一般

2

に30～50 vol%の範囲である。NiとYSZの組合せからなる燃料電池の燃料電極材料は公知であるが、それ以外の実用例は今のところない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 燃料電池の全電池反応は、電解質中の酸素イオンの移動を介し、以下のように進行する。



（ここで、eは電子、(g)はガスを示す。）

電池の活性物質は水素と酸素である。酸素極側は、空気中の酸素を利用できるため、特に問題無い。燃料極側も、前記の水素製造法によって精製された純水素を供給すれば特に問題は無い。

【0006】 しかし、燃料電池の大規模化に伴い、石炭ガス化ガス及び天然ガス或は都市ガス等の実用燃料が直接利用されると、その燃料水素に含まれる不純物、例えば CH_4 等の軽質炭化水素や SO_x が燃料電極材を被毒するといった問題がある。特に、内部改質方式により電池系内で天然ガス等の炭化水素を直接改質して発電する場合は、その主成分である残留 CH_4 によって、燃料電極材を劣化する。これは燃料極中における炭素析出が主な要因である。

【0007】 CH_4 等の軽質炭化水素の水蒸気改質触媒は、これまで耐熱性の $\alpha-Al_2O_3$ やコーゼライト（ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ）等を担体としたNi触媒が公知であり、またこれに耐炭素析出対策として塩基性の K_2O 、 MgO 等のアルカリ・アルカリ土類金属やRu金属を添加したものが工業的な実用触媒として用いられている。その他の耐炭素析出対策としては、供給スチーム量を化学量論比より過剰にする、いわゆるS/C比（スチーム／カーボン・モル比）の増量や CO_2 ／C比の増量等の運転上の熱力学的操作が行われている。

【0008】 燃料電池の場合も、改質機能の面では燃料電極材に上記触媒活性成分であるNi金属を使用しており、特に問題はないものの、触媒担体に相当する骨材に、酸性のYSZを使用する場合は、比較的炭素が発生し易く、燃料電池の寿命に重大な影響を及ぼすといった問題がある。従来の燃料電池における耐炭素析出対策には、以下のような問題があり、その対策にはかなり厳しい制約を受けることになる。

(1) 従来の触媒担体や添加物の導入では熱的整合性が図れない。

(2) 上記担体や添加物は1000℃以上の高温環境に耐えられず、隣接基材との固相反応により不純な生成物を発生する。

(3) S/C比の増大は、過剰スチームの潜熱ロスと電池の活性物質濃度の低下により電池の熱効率と出力低下を

招く。

【0009】それ故、燃料電池を大規模化するときには、特に内部改質用の燃料電極材に関し、次のような劣化防止対策を講ずる必要がある。

(1) 隣接基材、特に電解質 (YSZ) との熱膨張率の整合性と熱的安定性

(2) 隣接基材、特にYSZ、インターコネクター、及びNiとの耐固相反応性

(3) 高集電機能性

(4) 水蒸気改質触媒の高活性化と耐炭素析出性

(5) 低S/C比化 (→1~2)

(6) 燃料電極性能の高性能化 (過電圧の低減化)

【0010】本発明者らは、特願平3-41855号出願において、前項の対策として低熱膨張性かつ塩基性の $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_2O_4$ のスピネル化合物を含有する燃料電池の電極材料を提案した。即ち、Ni金属粒子と上記塩基性骨材の組合せからなる燃料電極材料は、骨格材がYSZよりも低熱膨張であるため、NiO (電極製造時は一般にニッケル酸化物になっている) の熱膨張率 ($13.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) が相殺され、電解質 YSZ の熱膨張率に合わせることが可能である。また、上記スピネル化合物は、塩基性であることから、耐炭素析出性に優れ、低S/C比でも、安定した水蒸気改質触媒活性と電気化学的触媒作用を維持することができる。また、特願平2-238999号出願において、電極骨材として CeO_2 を用いた上記と同様の電極材料を提案した。これも、上記と同様の効果がある。

【0011】しかし、上記電極骨材における電極性能評価を進めていく過程で、重要な知見を得た。即ち、従来のNi金属とYSZ骨材の組合せによる電極材料は、電池反応の素過程である燃料電極反応 ($H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e$) に極めて有効に作用するが、YSZ以外の上記骨材、特に殆ど絶縁性に近い骨材の電極性能は、やや従来の性能に劣る傾向がある。そこで、本発明は、従来の電極性能を保持し、かつ前項の耐劣化性要件を満たす固い電解質型燃料電池の燃料電極を提供しようとするものである。

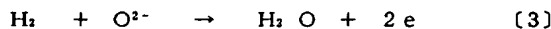
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体電解質基材の表面に、イットリア安定化ジルコニア骨材とニッケル金属又はその酸化物粒子を含有する第1の多孔質電極層を形成し、さらにその表面に塩基性骨材とニッケル金属又はその酸化物粒子を含有する第2の多孔質電極層を形成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料

(改質反応)



(電極反応)



電極である。

【0013】本発明者らは、上記知見に基づき上記の劣化防止対策の要件を満たす電極骨材について研究したところ、YSZの熱膨張率に相当する $MgO \cdot 2TiO_2$ と $MgO \cdot ZrO_2$ の複合酸化物も塩基性骨材として有効であることを見出した。従って、本発明の燃料電極の第2の多孔質電極層を構成する塩基性骨材としては、 $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_2O_4$ 、 $MgO \cdot 2TiO_2$ 、 $MgO \cdot ZrO_2$ 及び CeO_2 の群から選ばれる1種以上の骨材を使用することができる。

【0014】

【作用】図1は、本発明の1具体例である燃料電極の断面を拡大して示した概念図である。この燃料電極は、電解質基材の表面に (Ni+YSZ) 構成の第1の多孔質電極層と、(Ni+塩基性骨材) 構成の第2の多孔質電極層を形成したものであり、第1の多孔質電極層には電極反応機能を、第2の多孔質電極層には耐炭素析出性の改質触媒機能をもたせ、かつ上記の電極構造を採用することにより、炭化水素が第1の多孔質電極層に直接接触することを防止し、準改質水素と酸素イオンとの電極反応を高活性化し、燃料電極性能さらには燃料電池性能の劣化を防止できるものである。

【0015】本発明では、電解質YSZの熱膨張率 ($10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) に相当するか、もしくはこれより低熱膨張の燃料電極骨材を採用することにより、これにNiOを従来と同様な範囲又はそれ以上含有させることができ、その結果、電解質との熱膨張率を十分に合わせることが可能となり、熱応力による負荷も殆ど無い。また、1000~1500℃以上の温度において、隣接基材との固相反応による不純な析出物も認められず、熱化学的にも安定な電極材料であるところから、高温熱処理を必要とする燃料電池製作上においても全く問題となることはない。集電性は、導電媒体となるNi金属が従来と同等量もしくはそれ以上含まれているため、良好な金属導電性を有する。それ故、本発明の燃料電極の材料特性は、従来とほぼ同等もしくはそれより優れており、燃料電池の設計上特に支障は無い。

【0016】本発明の最も特徴的な作用は、以下に述べるような低S/C比運転時の内部改質反応における耐炭素析出性と燃料電極の高性能化の維持にある。燃料電池の内部改質反応は、燃料極室内で以下のごとく進行する。なお、ここでは一次燃料を CH_4 としたが、炭素数2以上の炭化水素においてもその最終反応過程は同様となる。

【0017】このような燃料電池の内部改質反応では、〔1〕、〔2〕の改質反応と〔3〕、〔4〕の電極反応の逐次反応であり、〔1〕、〔2〕の反応は基本的に通常の水蒸気改質反応となら変わりはしない。従って、炭素生成も一般の改質触媒上で生ずるメカニズムと同様であって、これを燃料電極に置き換えただけである。その主な発生メカニズムについては炭化水素の接触分解とCOの不均化反応による。特に1000℃の高温では、炭化水素の接触分解が最も起こり易い。この接触分解は主としてNi金属表面上に強吸着したCH_xの脱水素過程の結果起こる。吸着種CH_xのXの値(<4)が大きいほど、スチームの反応性に優れ、上記〔1〕の改質に移行するため、炭素は生成されないが、Xの値が小さいと炭素が生成し易くなる。更に、YSZのような酸性の骨材がNi金属に隣接していれば、その炭素生成過程はますます促進されることになる。しかし、本発明のように、塩基性の骨材を導入すれば、塩基性骨材からNi金属への電子供与作用により、CH_xの脱水素反応が緩和され、スチームとの活性化が促され、その結果、炭素の生成が抑制される。

【0018】一方、燃料電極反応は、〔3〕、〔4〕のうち特に〔3〕の反応に支配される。その反応活性サイトは、気相/Ni/YSZ三相界面近傍にあり、従って、該三相界面の距離が電極/電解質及び電極膜厚方向のいずれにも存在することが望ましい。これは、従来のNi金属とYSZ骨材の組合せによる電極材料が、電極反応に非常に有効であることを示している。本発明による電極材料を、単独で用いると、その反応活性サイトは、電極/電解質界面の2次元領域に制限され、従来よりも反応活性点がかなり減少することになる。このため、電極膜厚方向に対しても、電極反応に有効に作用する膜厚方向だけは、三相界面の距離を確保しておくことが当然に有利であり、従来通りの電極性能を維持することができる。

【0019】このように、本発明の燃料電極は、電極反応機能を有する第1の多孔質電極層の上に、耐炭素析出性の改質触媒機能を有する第2の多孔質電極層を形成することにより、炭化水素が第1の多孔質電極層に接触することがなく、該層における電極反応を高活性化させることができ、燃料電極の劣化を防止できるのである。

【0020】

【実施例】(燃料電極の製造) 以下の実施例に供した燃料電極材料の調製法の一例を下記に述べる。出発原料として、Ni原料にNiO、電極骨材にYSZ(8mol% Y₂O₃-ZrO₂)、MgAl₂O₄、CaAl₂O₄、MgO・2TiO₂、MgO・ZrO₂の粉体を使用した。これらの、原料粒径は概ね、0.1~2μm範囲である。なお、MgO・ZrO₂は、固溶体であり、そのMgOの固溶量は最大20mol%とした。まず、NiOと各骨材の原料粉及びポリアクリル系の分散剤を、

所定量配合し、湿式ボールミルによって分散混合し、均質なスラリーを得た。

【0021】材料物性を評価するために、そのスラリーを十分に乾燥させ、100~150μm以下に分級し、これに有機バインダーを添加したものを圧粉成型(又はCIP: Cold Isostatic Press)後、1300~1400℃で所定時間焼結した。焼結体は、多孔質電極の組織を模擬できるように、バインダー添加量、原料粒径、及び焼結温度と時間を変化させることにより多孔率とボア径をそれぞれ10~20%、1μm以下の多孔質体に制御した。なお、水素やCH₄等の燃焼ガス雰囲気では、NiOが還元されるため、最終的な焼結体の多孔率とボア径は、それぞれ、20~30%、1~2μmまで増大した。これは、電極製造時と同様である。本実施例では各電極材料の物性として、導電率と熱膨張率を評価しており、その時の試験片は前記焼結体を、直方体(3×3×15mm)に加工したものを使用した。

【0022】燃料電極の製造は、前記混合終了後、次の工程によった。まず先の混合スラリーを有機バインダー及び可塑剤を所定量添加し再度ボールミルで混合した後、減圧脱泡処理して適正なスラリー粘度に調整した。これは、ドクターブレード法によって、シート状に成形され、乾燥された。乾燥後のグリーンシートは、予め準備したYSZのグリーンシート(100μm)に圧着し、1300~1400℃で約2~3時間焼結することにより、燃料電極を得た。本発明に係る電極二層構造の製作は、上記各燃料電極のグリーンシートのうち、まずNiO+YSZのシートをYSZシートに圧着し続いて、そのNi+YSZシート上にNiO+各塩基性骨材のシートを圧着して上記と同様に焼結することにより得た。なお、上記製法以外にも、予めNi+YSZ電極を製作した上で、その電極表面にNi+塩基性骨材のスラリーを直接塗布して焼結することにより、同様な電極二層構造を製作することができる。このようにして得た最終的な単層電極の膜厚は約100μmで、電極二層構造の膜厚はNi+YSZ電極層が50μm、Ni+塩基性骨材電極層が50μmで計100μmである。なお、Ni+塩基性骨材層がこれよりあまり薄いと、Ni+YSZ電極層の劣化に影響してくる。また、Ni+YSZ電極層もこれよりあまり薄いと、電極性能が低下するので注意する必要がある。いずれも各電極の多孔率とボア径は、上記焼結体同様、還元することにより多孔率20~30%、ボア径1~2μm程度となっている。

【0023】(燃料電極材料の熱膨張係数と導電率の測定) 表1に、まず燃料電極材料の熱膨張係数と導電率を示す。熱膨張係数は、20~1000℃又は1100℃間での熱膨張率の温度係数である。その時の電解質であるYSZの熱膨張係数は10×10⁻⁶℃⁻¹であり、いずれもほぼその熱膨張係数に近い値となっていることが判る。従来のNi+YSZ系骨材層は、骨材自体が電解質

であるため、高導電性の観点からNiO（又はNi）を過剰に導入すると、表記した熱膨張係数よりもますます熱膨張率の差を生じるというジレンマがあったが、 $MgAl_2O_4$ や $CaAl_2O_4$ は、低熱膨張材であるため、従来よりも更に過剰のNiO（またはNi）を導入しても基材のYSZとの熱膨張率を一致させることができる。

【0024】一方、導電率は、直流四端子法により1000℃、 H_2 気流中で測定した値である。当然であるが、Ni量が多いほど導電率も増大するが、注目すべき点は、 $MgAl_2O_4$ や $CaAl_2O_4$ においてYSZとの熱膨張率が一致するNi含有量で、1000S/cm*

*以上の導電率が得られることである。このように、 $MgAl_2O_4$ や $CaAl_2O_4$ を燃料電極の骨材に用いることにより、従来不可能であった、YSZ基材との熱膨張率の一致と高導電率を両立させることができた。また、その他の $MgO \cdot 2TiO_2$ 、 $MgO \cdot ZrO_2$ 、 CeO_2 等の燃料電極材料も、燃料電池の製作規模、即ちセル面積や各構成材の膜厚によって制約条件は多少異なるが、概ね、表1のNi含有範囲でセル製作上、支障のない物性値を示している。

【0025】

【表1】

塩基性骨材	Ni組成範囲 (vol%)	熱膨張係数 ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	導電率 (S/cm)
$MgAl_2O_4$	35~60	10~12	1000~2500
$CaAl_2O_4$	35~60	10~12	1000~2500
$MgO \cdot 2TiO_2$	20~45	11~12	0.1~2500
$MgO \cdot ZrO_2$	20~45	11~12	0.1~2500
CeO_2	20~25	12	300~600
YSZ (比較材)	20~45	11~12	0.1~2500

【0026】（電極の構成）更に以下の実施例では、表1の結果を参考に、各電極材料について代表的な組成について検討した。そのときのNi含有量を表2に示す。なお、 $CaAl_2O_4$ は、 $MgAl_2O_4$ と材料や電極特性に特に差が無く、結晶学的にも同類のためここでは

省略した。二層構造電極については、絶縁性の $MgAl_2O_4$ と $MgO \cdot 2TiO_2$ が特に効果があるため、実施例として示した。

【0027】

【表2】

サンプル記号	骨 材	Ni含有量 (vol%)
a	YSZ (比較材)	35
b	$MgAl_2O_4$	35
c	$Mg \cdot 2TiO_2$	35
d	$Mg \cdot ZrO_2$	35
e	CeO_2	35
f	b/a (二層構造)	35/35
g	c/a (二層構造)	35/35
h	d/a (二層構造)	35/35
i	e/a (二層構造)	35/35

【0028】(耐炭素析出性試験) 図2にメタンの水蒸気改質反応における反応温度と炭素析出量(単位触媒重量当たりの析出量)の関係を示した。その反応条件は、 $S/C=1$ 、 $GHSV$ (空間速度) $=14900h^{-1}$ 、反応時間は20hである。 $S/C=1$ は、一般に耐炭素析出にはかなり過酷な条件であるが、ここではむしろ強制的に炭素を析出させ、そのときの燃料電極材料間の耐炭素析出性の差を検討したものである。図2から明らかのように、反応温度が700℃以下ではいずれの電極材料を使用しても炭素は生成しないが、700℃を越えると、炭素の析出は急激に増大する。しかし、電極材料として塩基性骨材を用いた(b) $Ni+MgAl_2O_4$ 、(c) $Ni+MgO \cdot TiO_2$ 、(d) $Ni+MgO \cdot ZrO_2$ 、(e) $Ni+CeO_2$ の本発明の電極材料は全て、800℃を越えると炭素析出量が飽和するのが判る。一方、従来の(a) $Ni+YSZ$ 電極材料は、800℃以上においても、炭素析出量は温度に対し単調に増大した。このように、低 S/C 比の水蒸気改質反応では、高温なほど炭素が析出し易くなるものの、本発明のように塩基性骨材を導入することによって炭素析出を抑制することができた。特にSOFCの作動温度に相当する、900~1000℃の反応温度から、本発明の燃料電極材料が内部改質における耐炭素析出性に有効であることが判る。

【0029】図3及び図4は、内部改質反応試験終了後の、代表的な多孔質燃料電極層/YSZ(電解質)基材界面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。このときの反応条件は、温度1000℃、その他は上記と同様な条件である。図3の写真は、従来の(a) $Ni+YSZ$

電極層とYSZ電解質基材との界面を、図4は同様に(b) $Ni+MgAl_2O_4$ 燃料電極層の界面をそれぞれ示したものである。 $Ni+YSZ$ 燃料電極層界面では、電極多孔質中に約1 μm 程度の繊維状炭素の析出が認められる(白っぽい部分)。しかし、 $Ni+MgAl_2O_4$ 燃料電極層界面では、そのような析出は全く認められなく、改質前のフレッシュな多孔質構造を維持していることが判る。図5~7は、参考までに前記 $Ni+YSZ$ 燃料電極の多孔質中で認められた、繊維状炭素を $\times 10000$ 、 $\times 20000$ 、及び、 $\times 35000$ の高倍率で観察したときのSEM写真である。その繊維状炭素が、 Ni 電極粒子を基に核成長しており、一部にクラスターが形成されていることが判る。この炭素繊維の析出は、まだ成長初期の段階であるが、反応時間に伴って Ni の活性表面を徐々に失い、後述する改質活性及び電極反応性の劣化を促すことになる。

【0030】(燃料電極反応性試験) 燃料電池の内部改質時における、燃料電極反応性を評価するため、ここでは、前記製造例によって図8のようなセルを製作した。即ち、固体電解質(YSZ)6の両面に空気電極9及び燃料電極($Ni+YSZ$)7を形成し、さらに燃料電極7の上に改質層8を形成し、また参照電極10を電解質の一部に取り付けた三端子構造からなっている。なお、空電極材は、一般にペロブスカイト型の導電性複合酸化物($LaMnO_3$ 等)材が用いられるが、ここではPtを使用した。これは上記三端子法により、燃料電極特性を空気電極と分離して評価するためであり、対極側の材質による影響を特に受けない。参照電極には、Ptを使用し、その雰囲気は常に空気中と同様に保持した。

【0031】図9及び図10には、 CH_4 とスチームを $\text{S/C}=1$ で供給(100cc/min)するときの燃料電極の電流-電位特性を示した。横軸の電極電位は、燃料電極と参照電極間の相対電位であり、従って、無負荷時(電流=0)の状態では、燃料電池の単セルにおける平衡起電力に相当するものである(図では-0.9V)。この起電力は燃料電極材料に因らずほぼ一定で、水蒸気改質反応で生成した、 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ガスの平衡反応定数で得られる値に一致した。図9は、各燃料電極材料の単独特性を示した。図から明らかなように、従来 $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 燃料電極(a)で、最も高い電流密度が得られ、その過電圧ロス(電解質等のIRロスは各セルともほぼ等しい)が最も低いことが判る。過電圧ロスが低い程、電極電位は高くなり、電池自身の出力も増大する。このうち、塩基性電極骨材として MgAl_2O_4 (b)及び $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ (c)を用いた燃料電極は、従来の約1/2程度の電流密度しか得られてない。このことは、燃料電極の性能面で、先の作用原理により従来の $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 燃料電極が非常に有利となっていることが判る。しかし、本発明の二層構造による燃料電極(f)、(g)、(h)、(i)では、図10に示すように、第1層に $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 電極を設置することで従来と同等な電極特性が得られ、先の問題は十分に解消されたことが判る。

【0032】(燃料電極電位の経時劣化試験)図11は、実際に内部改質の燃料電池発電中における燃料電極電位の経時劣化について比較した結果である。運転条件は、上記燃料電極反応性試験で示した条件と同様であり、その燃料電極電位は出力電流密度150mA/cm²時の値である。従来の $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 燃料電極(a)は、発電初期において電極電位が約0.6Vであったが、その後は徐々に低下し200時間後には約0.5Vまで低下した。塩基性骨材(MgAl_2O_4 、 $\text{MgO}\cdot 2\text{TiO}_2$)を用いた単独の燃料電極(b)、(c)では、逆に電極電位は0.2Vと低いが経時劣化がほとんど無いことが判る。また、 $\text{MgO}\cdot\text{ZrO}_2$ 、 CeO_2 骨材による単独電極(d)、(e)も、初期電位は従来電位よりも低いものの、経時変化が小さく200時間経過後の電位は、従来電極よりもむしろ高い電位が得られている。 $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 電極性能の経時劣化は、先の耐炭素析出性試験で示した、炭素の析出が要因となっている。一方、本発明の二層構造燃料電極(f)、(g)、(h)、(i)については、いずれも $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 電極の発電初期に得られた電極電位がそのまま200時間後も安定に維持された。このように、本発明による燃料電極を第1

層に $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 電極、第2層に $\text{Ni}+$ 塩基性骨材とした二層電極構造を採用することにより、内部改質時における耐炭素析出性と電極の高性能化を一挙に解決することができた。

【0033】

【発明の効果】本発明は、前記の通り、 $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 電極を電極反応活性層とし、 $\text{Ni}+$ 塩基性骨材電極を改質触媒活性層とした一体分離機能型二層構造電極を採用することにより、電極反応活性層に炭化水素が直接接触することは回避され、準改質水素と酸素イオンとの電極反応を高活性化することができ、かつ、燃料電極性能さらには燃料電池性能の劣化を防止できるようになった。また、従来の内部改質式発電では耐炭素析出対策を考慮して、 S/C 比を3~4で運転していたが、本発明の燃料電極を使用することにより S/C 比を1~2まで低減することができ、発電効率を概ね40~45%から50%まで向上させることができる。また、本発明では、石炭ガス化ガスを対象とした電力事業用の燃料電池にも適用でき、特に耐 SO_x に対しても有効に作用するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1具体例である燃料電極の断面を拡大して示した概念図である。

【図2】実施例で得た電極材料について、水蒸気改質温度と炭素析出量の関係を示したグラフである。

【図3】従来の $\text{Ni}+\text{YSZ}$ 多孔質電極層と YSZ 電解質基材との界面の金属組織を示すSEM写真である。

【図4】本発明の実施例である $\text{Ni}+\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 多孔質電極層と YSZ 電解質基材との界面の金属組織を示すSEM写真である。

【図5】図3の多孔質電極層について10000倍に拡大した金属組織のSEM写真である。

【図6】図3の多孔質電極層について20000倍に拡大した金属組織のSEM写真である。

【図7】図3の多孔質電極層について35000倍に拡大した金属組織のSEM写真である。

【図8】燃料電極反応性を評価するためのセルの断面図である。

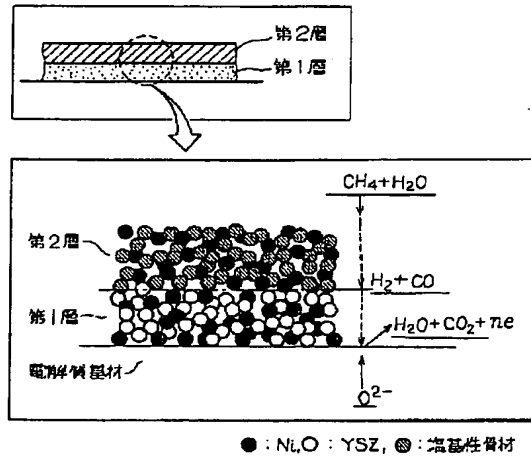
【図9】単層燃料電極の電極特性を示したグラフである。

【図10】本発明の二層構造の燃料電極についての電極特性を示したグラフである。

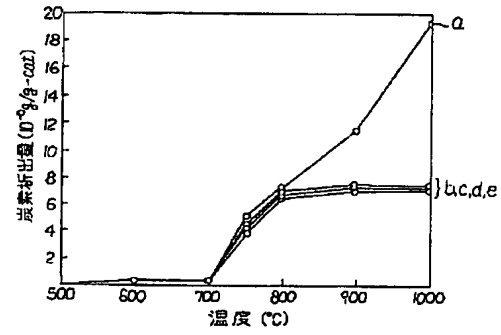
【図11】内部改質方式の燃料電池発電における燃料電極電位の経時劣化を示したグラフである。

【図12】SOFCの断面構造を示した概念図である。

【図1】

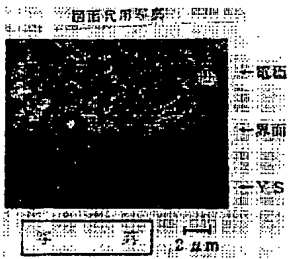


【図2】

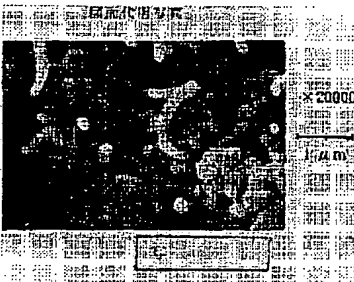


【図5】

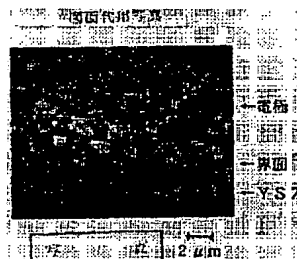
【図3】



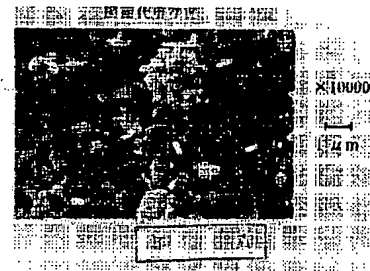
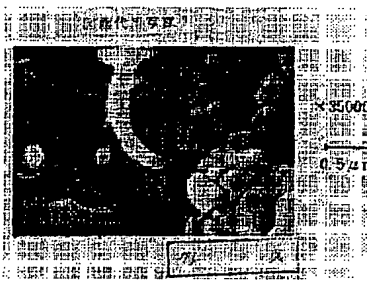
【図6】



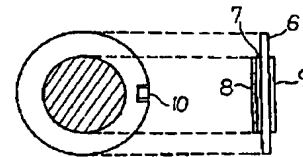
【図4】



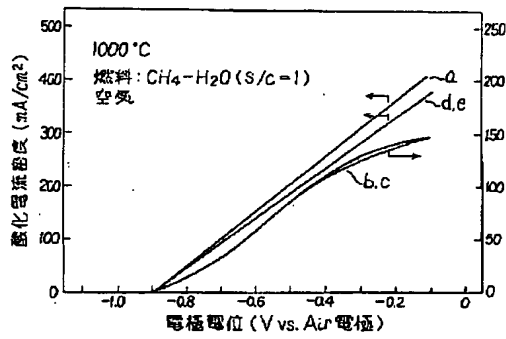
【図7】



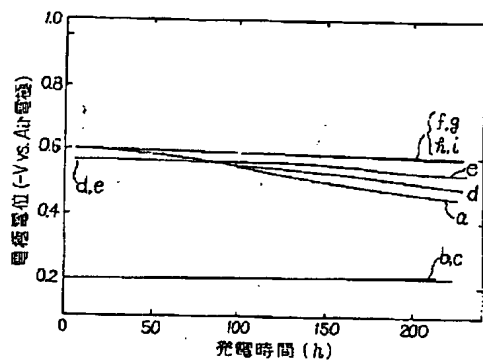
【図8】



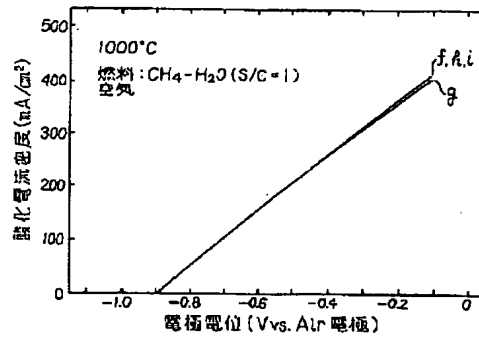
【図9】



【図11】



【図10】



【図12】

